(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월04일
(11) 등록번호 10-2563177
(24) 등록일자 2023년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 81/02 (2006.01) *C08G 75/0209* (2016.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 81/02 (2013.01)
C08G 75/0209 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7036440
(22) 출원일자(국제) 2018년05월24일
심사청구일자 2021년04월23일
(85) 번역문제출일자 2019년12월10일
(65) 공개번호 10-2020-0018439
(43) 공개일자 2020년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/063586
(87) 국제공개번호 WO 2018/224314
국제공개일자 2018년12월13일
(30) 우선권주장
62/516,929 2017년06월08일 미국(US)
62/592,956 2017년11월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005248170 A*
JP2014205614 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
솔베이 스페셜티 폴리머즈 유에스에이, 엘.엘.씨.
미국 조지아주 알파레타 맥기니스 페리 로드 4500
(72) 발명자
애님-댄소, 엠마누엘
미국 30350 조지아주 애틀랜타 섬머 크로싱 413
본지오반니, 알레산드로
벨기에 1320 함메-밀레 뤼 드 라 콤테스 알파예 47
마틴, 필리페
벨기에 4280 목세 뤼 마르셀 로이어 14베
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리페닐렌 설파이드 중합체 조성물 및 상응하는 물품**

(57) 요 약

저 MFR 폴리페닐렌 설파이드("PPS") 중합체 및 E-CR 유리 섬유를 포함하는 PPS 중합체 조성물이 본원에 기재되어 있다. 놀랍게도, PPS 중합체 조성물이 E-CR 유리 섬유 대신 E 유리 섬유를 갖는 상응하는 PPS 중합체 조성물에 비해, 수 노화 후 인장 강도 및 인장 신율의 보유율("수 노화 성능")이 상당히 개선되었다는 것이 발견되었다. 더욱이, 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체와 함께 E-CR 유리 섬유를 포함하는 PPS 중합체 조성물이 E-CR 유리 섬유, 및 저 MFR PPS 중합체 또는 고 MFR PPS를 포함하는 상응하는 중합체 조성물에 비해, 수 노화 성능에 대하여 뜻밖의 상승작용을 갖는다는 것이 또한 발견되었다. 적어도 부분적으로는 개선된 수 노화 성능으로 인하여, PPS 중합체 조성물은 중합체 조성물이 물과 접촉하는 용품 환경에 유리하게 포함될 수 있다. 예는 식수 용품을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/043 (2021.05)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

- 170 g/10분 이하의 용융유량을 갖는 저 MFR 폴리페닐렌 설파이드("PPS") 중합체;

- E-CR 유리 섬유; 및

- 선택적으로, 적어도 700 g/10분의 용융유량을 갖는 고 MFR PPS 중합체

를 포함하고, 여기서

- 용융유량은 ASTM D1238B에 따라 5 kg의 중량을 사용하여 316℃에서 측정되고;

- E-CR 유리 섬유는 ASTM D578/D578M - 05(2011)에 따른 붕소-무함유 개질된 E-유리 섬유이고;

- E-CR 유리 섬유는 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만의 붕소 농도를 포함하고;

- E-CR 유리 섬유는 0.25 중량% 이하의 티타늄 농도를 포함하고;

- E-CR 유리 섬유는 0.5 중량% 이하의 칼륨 농도를 포함하고;

- E-CR 유리 섬유는 0.5 중량% 미만의 나트륨 농도를 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 저 MFR PPS 중합체는 150 g/10분 이하, 140 g/10분 이하, 또는 130 g/10분 이하의 용융유량을 갖는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체의 총 농도는 PPS 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상 65 중량% 이하인 PPS 중합체 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 고 MFR PPS 중합체를 포함하는 PPS 중합체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고 MFR PPS 중합체는 적어도 900 g/10분, 또는 적어도 1000 g/10분의 용융유량을 갖는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 저 MFR PPS 중합체 대 고 MFR PPS 중합체의 농도의 비가 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 2.5:1, 1:1 내지 2:1, 또는 1:1 내지 1:1.5인 PPS 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 E-CR 유리 섬유의 농도는 PPS 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 60 중량%, 또는 35 중량% 내지 55 중량%인 PPS 중합체 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의 붕소를 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상 0.20

중량% 이하의 농도를 갖는 이산화티타늄을 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.2 중량% 이상 0.45 중량% 이하의 농도를 갖는 칼륨을 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 E-CR 유리 섬유는

- E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.3 중량% 미만의 농도를 갖는 나트륨 및

- E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만의 스트론튬 농도

를 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 조성물은 적어도 120 MPa, 적어도 140 MPa, 적어도 160 MPa, 적어도 170 MPa, 적어도 175 MPa, 적어도 180 MPa, 적어도 185 MPa, 또는 적어도 190 MPa의 인장 강도를 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 PPS 중합체 조성물은

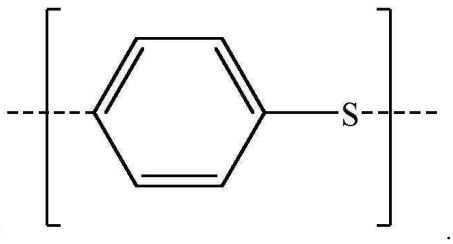
- 30% 이하, 28% 이하, 26% 이하, 24% 이하, 22% 이하, 또는 20% 이하의 250시간의 수 노화 후 인장 강도의 보유율 및

- 35% 이하, 30% 이하, 또는 25% 이하의 250시간의 수 노화 후 파단 인장 신율의 보유율

을 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체 각각은 하기 화학식에 따른 반복 단위(R_{PPS})를 적어도 50 몰% 포함하는 것인 PPS 중합체 조성물:



청구항 15

제1항 또는 제2항의 PPS 중합체 조성물을 포함하며, 워터 펌프, 수량계, 급수전, 밸브, 매니폴드, 스파우트, 파이프 및 자동차 유체 저장소로 구성된 군으로부터 선택되는 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2017년 6월 8일에 출원된 미국 가출원 62/516,929 및 2017년 11월 30일에 출원된 미국 가출원 62/592,956에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원 각각의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본원에 참고로 포함된다.

[0003] **발명의 기술분야**

[0004] 본 발명은 상당히 개선된 수 노화(water aging) 특성을 갖는 폴리페닐렌 설파이드 중합체 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리페닐렌 설파이드 중합체 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 보강된 폴리페닐렌 설파이드("PPS") 중합체 조성물은, PPS 중합체가 물과 접촉하는 용품 환경에 유리하게 사용된다. 일반적으로, PPS 중합체 조성물은 E-유리 섬유로 보강되어, 조성물의 본질적으로 바람직한 내화학성 이외에, 높은 강도(예를 들어, 인장 강도)를 갖는 PPS 중합체 조성물을 제공한다. 높은 강도 및 바람직한 내화학성으로 인하여, 그러한 조성물은 특히 식수 용품에 바람직하다. 그러나, 물과 장기간 접촉 후, PPS 중합체 조성물의 강도는 현저하게 저하되어, PPS 중합체 조성물을 포함하는 상응하는 부분의 교체가 필요하다. 따라서, 물과의 장기간 접촉 동안 보강된 PPS 중합체 조성물의 기계적 특성의 보유율(retention)을 증가시키고자 하는 요구가 항상 존재한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 저 용융유량("MFR") PPS 중합체 및 E-CR 유리 섬유를 포함하는 폴리페닐렌 설파이드("PPS") 중합체 조성물이 본원에 기재되어 있다. 놀랍게도, PPS 중합체 조성물이, E-CR 유리 섬유 대신 E-유리 섬유를 갖는 상응하는 PPS 중합체 조성물("유사한 PPS 중합체 조성물")에 비해, 수 노화 후 인장 강도 및 파단 인장 신율의 보유율("수 노화 성능")이 현저하게 개선된다는 것이 발견되었다. 더욱이, 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체와 함께 E-CR 유리 섬유를 포함하는 PPS 중합체 조성물이, E-CR 유리 섬유, 및 저 MFR PPS 중합체 또는 고 MFR PPS 중합체를 포함하는 상응하는 중합체 조성물에 비해, 수 노화 성능에 대하여 뜻밖의 상승작용을 갖는다는 것이 또한 발견되었다. 적어도 부분적으로는 개선된 수 노화 성능으로 인하여, PPS 중합체 조성물은 유리하게는 중합체 조성물이 물과 접촉하는 용품 환경에 포함될 수 있다. 예는 식수 용품을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0007] 상기 언급된 바와 같이, PPS 중합체 조성물은 수 노화 후에 인장 강도의 개선된 보유율 및 파단 인장 신율의 개선된 보유율을 갖는다. 용이한 참조를 위하여, 파단 인장 신율은 때때로 "인장 신율"로 칭해진다. 수 노화 동안, PPS 중합체 조성물로부터 성형된 ISO 527-2 인장 바(tensile bar)를 탈이온수에 침지시키고, 소정의 시간 동안 135℃의 온도에서 유지시켰다. 수 노화는 실시예에 보다 상세하게 기재되어 있다. 인장 강도의 보유율은 PPS 중합체 조성물로부터 성형된, 성형된 그대로의 ISO 527-2 인장 바의 인장 강도를 기준으로, (1) PPS 중합체 조성물로부터 성형된, 성형된 그대로의(예를 들어, 수 노화 없음) ISO 527-2 인장 바의 인장 강도 및 (2) 소정 시간 동안 수 노화 후, PPS 중합체 조성물로부터 성형된 ISO 527-2 인장 바의 인장 강도의 차이의 100배를 의미한다. 정의된 바와 같이, 인장 강도의 보유율의 더 낮은 값은 수 노화 동안 인장 강도에 대한 더 적은 변화를 나타낸다. 일부 구현예에서, PPS 중합체는 250시간의 수 노화 후 인장 강도의 보유율이 30% 이하, 바람직하게는 28% 이하, 보다 바람직하게는 26% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 24% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 22% 이하, 가장 바람직하게는 20% 이하이다. 일부 구현예에서, PPS 중합체는 500시간의 수 노화 후 인장 강도의 보유율이 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 가장 바람직하게는 23% 이하이다. 일부 구현예에서, PPS 중합체는 1000시간의 수 노화 후 인장 강도의 보유율이 34% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 28% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 27% 이하이다.

[0008] 유사하게, 인장 신율의 보유율은 PPS 중합체 조성물로부터 성형된, 성형된 그대로의 ISO 527-2 인장 바의 인장 신율을 기준으로, (1) PPS 중합체 조성물로부터 성형된, 성형된 그대로의 ISO 527-2 인장 바의 인장 신율 및 (2) 소정 시간 동안 135℃에서 수 노화 후, PPS 중합체 조성물로부터 성형된 ISO 527-2 인장 바의 인장 신율의 차이의 100배를 의미한다. 정의된 바와 같이, 인장 신율의 보유율의 더 낮은 값은 수 노화 동안 인장 신율에 대한 더 적은 변화를 나타낸다. 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 250시간의 수 노화 후 인장 신율의 보유율이 35% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 가장 바람직하게는 25% 이하이다. 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 500시간의 수 노화 후 인장 신율의 보유율이 35% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 25% 이하, 가장 바람직하게는 20% 이하이다. 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 1000시간의 수 노화 후 인장 신율의 보유율이 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하이다.

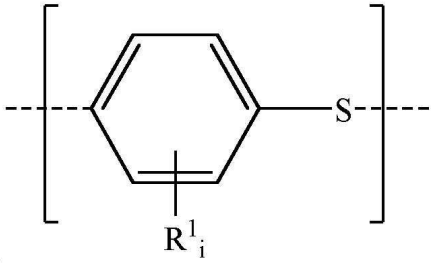
[0009] 본원에 기재된 PPS 중합체 조성물은 인장 강도의 보유율 및 인장 신율의 보유율 개선 이외에, 바람직한 인장 강도 및 인장 저항을 갖는다. 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 적어도 120 메가 파스칼("MPa"), 바람직하게는 적어도 140 MPa, 보다 바람직하게는 적어도 160 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 170 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 175 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 180 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 185 MPa, 가장 바

람직하게는 적어도 190 MPa의 인장 강도를 가질 수 있다. 인장 강도는 하기 실시예에 기재된 바와 같이 측정될 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 적어도 1%, 바람직하게는 적어도 1.5%, 가장 바람직하게는 적어도 1.6%의 파단 인장 신율을 갖는다. 파단 인장 신율은 실시예에 기재된 바와 같이 측정될 수 있다.

[0010] **PPS 중합체**

[0011] PPS 중합체 조성물은 저 MFR PPS 중합체 및 선택적으로, 고 MFR PPS 중합체를 포함한다. PPS 중합체는 PPS 중합체 중 반복 단위의 총 수를 기준으로 적어도 50 몰%의 반복 단위(R_{PPS})를 갖는 임의의 중합체를 의미한다. 일부 구현예에서, PPS 중합체는 PPS 중합체 중 반복 단위의 총 수를 기준으로 적어도 60 몰%, 적어도 70 몰%, 적어도 80 몰%, 적어도 90 몰%, 적어도 95 몰% 또는 적어도 99 몰%의 반복 단위(R_{PPS})를 갖는다. 반복 단위(R_{PPS})는 하기 화학식 1로 나타내진다:

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] 상기 식에서, R^1은 각각의 위치에서, 독립적으로 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬케톤, 아릴케톤, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 브로모알킬, 브로모아릴, 클로로알킬, 클로로아릴, 알킬설폰, 아릴설폰, 알킬아미드, 아릴아미드, 알킬에스테르, 아릴에스테르, 플루오린, 클로린, 및 브로민으로 구성된 군으로부터 선택되고; i는 0 내지 4, 바람직하게는 0의 정수이다. 본원에 사용된 바와 같이, 파선으로 된 결합은 반복 단위 밖의 원자에 대한 결합을 나타낸다. 예를 들어, 파선으로 된 결합은 동일한 반복 단위, 상이한 반복 단위, 또는 비-반복 단위의 원자(예를 들어, 말단-캡퍼(capper))에 대한 결합일 수 있다. PPS 중합체는 화학식 1에 따른 하나 이상의 추가의 반복 단위(R^*_{PPS})를 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 각각의 추가의 반복 단위(R^*_{PPS})는 서로 구별되며, 반복 단위(R_{PPS})와 구별된다. 하나 이상의 추가의 반복 단위(R^*_{PPS})를 포함하는 구현예에서, 반복 단위(R_{PPS}) 및 하나 이상의 추가의 반복 단위(R^*_{PPS})의 총 농도는 PPS 중합체 중 반복 단위의 총 수를 기준으로 적어도 50 몰%이고, 일부 구현예에서, 적어도 60 몰%, 적어도 70 몰%, 적어도 80 몰%, 적어도 90 몰%, 적어도 95 몰% 또는 적어도 99 몰%이다. 명확성을 위하여, 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체를 둘 다 포함하는 구현예에서, 저 MFR PPS 중합체는 화학식 1에 따른 반복 단위(R_{PPS})를 적어도 50 몰% 함유하고, 고 MFR PPS 중합체는 저 MFR PPS 중합체의 반복 단위(R_{PPS})와 동일하거나 상이할 수 있는, 화학식 1에 따른 반복 단위를 적어도 50 몰% 함유한다.

[0015] 본원에 사용된 바와 같이, 저 MFR PPS 중합체는 170 그램/10분("g/10분") 이하, 바람직하게는 150 g/10분 이하, 보다 바람직하게는 140 g/10분 이하, 가장 바람직하게는 130 g/10분 이하의 용융유량을 갖는다. 일부 구현예에서, 추가로 또는 대안적으로, 저 MFR PPS 중합체는 적어도 50 g/10분, 바람직하게는 적어도 60 g/10분, 보다 바람직하게는 적어도 65 g/10분, 가장 바람직하게는 적어도 70 g/10분의 용융유량을 갖는다. 상기 언급된 바와 같이, 일부 구현예에서, PPS 중합체 조성물은 저 MFR PPS 중합체 이외에, 고 MFR PPS 중합체를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 고 MFR PPS 중합체는 적어도 700 g/10분, 바람직하게는 적어도 900 g/10분, 가장 바람직하게는 적어도 1000 g/10분의 용융유량을 갖는다. 일부 구현예에서, 추가로 또는 대안적으로, 고 MFR PPS 중합체는 2500 g/10분 이하, 바람직하게는 2200 g/10분 이하, 가장 바람직하게는 2000 g/10분 이하의 용융유량을 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 용융유량은 ASTM D1238B에 따라 5 킬로그램("kg") 중량을 사용하여 측정된, 316℃에서의 용융유량을 나타낸다.

[0016] 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체의 총 농도는 적어도 30 중량%, 바람직하게는 적어도 35 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 40 중량%일 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS의 총 농도는 65 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 가장 바람직하게는 55 중량% 이하일 수 있다. 명확성을 위하여, 고 MFR PPS 중합체가 존재하지 않는 구현예에서, 상기 언급한 농도 범위는 저 MFR PPS 중합체의 농도를 나

타낸다. 본원에 사용된 바와 같이, 중량%는 달리 명확하게 언급되지 않는 한 PPS 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. PPS 중합체 조성물이 저 MFR PPS 중합체 및 고 MFR PPS 중합체를 포함하는 일부 구현예에서, 저 MFR PPS 중합체 대 고 MFR PPS 중합체의 상대 농도는 1:1 내지 3:1, 바람직하게는 1:1 내지 2.5:1, 보다 바람직하게는 1:1 내지 2:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:1.5이다.

[0017] **E-CR 유리 섬유**

[0018] 중합체 조성물은 E-CR 유리 섬유를 포함한다. E-CR 유리 섬유는 대부분의 산에 의한 부식에 대해 개선된 저항을 위하여 사용되는, ASTM D578/D578M - 05 (2011)에 따라 정의된 바와 같은 붕소-무함유 개질된 E-유리 섬유이다. 일부 구현예에서, E-CR 유리 섬유의 농도는 30 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 35 중량% 내지 55 중량%이다.

[0019] 실리카, 알루미나 및 칼슘 및 마그네슘의 산화물 이외에, E 유리 섬유는 붕소(일반적으로 붕소 산화물로서)를 포함한다. E-유리 섬유의 일반적인 조성은 ASTM D578/D578M - 05 (2011)에 따라 표준화된다. 붕소 산화물은 유리의 용융 점도를 감소시켜 유리 섬유가 낮은 가공처리 온도에서 제작될 수 있도록 도움을 주기 위하여 포함된다. 일반적으로, 유리 섬유 중 붕소 산화물의 농도는 적어도 2 중량%이고, 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 8 중량% 또는 심지어 그 초과만큼 높을 수 있다. 일부 구현예에서, E 유리 섬유는 또한 섬유 형성 공정을 돕기 위하여 용제(fluxing agent)로서 플루오라이드를 포함한다.

[0020] 반면, E-CR 유리 섬유는 붕소를 함유하지 않고, 선택적으로 플루오라이드를 함유하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같이, 붕소 무함유 유리 섬유는 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 0.03 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.02 중량% 미만의 붕소 농도를 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 플루오라이드 무함유 유리 섬유는 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.04 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 플루오라이드 농도를 갖는다. 붕소 농도 및 플루오라이드 농도는 실시예에 기재된 바와 같이, 유도 결합 플라즈마-원자 발광 분광기("ICP-AES")에 의해 측정될 수 있다.

[0021] 붕소 산화물의 부재(또는 매우 적은 농도) 하에, E-CR 유리 섬유는 유리 섬유의 용융 점도를 감소시키기 위하여 추가로 이산화티타늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 유리 섬유 중 티타늄의 농도는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 적어도 0.1 중량%, 바람직하게는 적어도 0.15 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 0.17 중량%이다. 일부 구현예에서, 추가로 또는 대안적으로, E-CR 유리 섬유는 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 이하, 바람직하게는 0.20 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.19 중량%의 티타늄 농도를 갖는다. 티타늄 농도는 ICP-AES에 의해 측정될 수 있다.

[0022] 일부 구현예에서, 이산화티타늄에 추가하여, E-CR 유리 섬유는 용제로서 칼륨 산화물을 더 포함할 수 있다. 일부 이러한 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 적어도 0.2 중량%, 바람직하게는 적어도 0.25 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 0.3 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 0.35 중량%의 칼륨 농도를 갖는다. 일부 구현예에서, 추가로 또는 대안적으로, E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.45 중량% 이하의 칼륨 농도를 갖는다. 칼륨 농도는 ICP-AES에 의해 측정될 수 있다.

[0023] 일부 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 E-유리 섬유에 대하여 감소된 나트륨 산화물 농도를 갖는다. 일부 이러한 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 미만의 나트륨 농도를 갖는다. 추가로 또는 대안적으로, 일부 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 적어도 0.01 중량%, 바람직하게는 적어도 0.02 중량%의 나트륨 농도를 갖는다. 일부 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 E-CR 유리 섬유의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.07 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.02 중량% 미만의 스트론튬 농도를 갖는다. 추가로 또는 대안적으로, 일부 구현예에서, E-CR 유리 섬유는 적어도 0.01 중량%의 스트론튬 농도를 갖는다. 나트륨 및 스트론튬 농도는 ICP-AES에 의해 측정될 수 있다.

[0024] **첨가제**

[0025] PPS 중합체 및 E-CR 유리 섬유 이외에, PPS 중합체 조성물은 선택적으로 보강 충전제; 윤활제; 가공처리 보조제; 가소제; 유동 개질제; 난연제; 정전기 방지제; 증량제; 안료, 염료 또는 착색제; 및 금속 불활성화제를 포함할 수 있다.

[0026] 존재할 경우, 첨가제의 총 농도는 PPS 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하

게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량%일 수 있다.

[0027] **물품**

[0028] 상기 언급된 바와 같이, 적어도 부분적으로는 본원에 기재된 PPS 중합체 조성물에 대한 개선된 수 노화 성능으로 인하여, PPS 중합체 조성물은 바람직하게는 식수 용품 환경뿐만 아니라, 자동차 용품 환경으로 도입될 수 있다. 식수 용품에 대하여, 일부 이러한 구현예에서 배관 설비가 PPS 중합체 조성물을 포함한다. 일부 이러한 구현예에서, 배관 설비는 워터 펌프, 수량계, 급수전, 밸브, 매니폴드, 스파우트 및 파이프로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 자동차 용품에 대하여, 일부 구현예에서, 자동차 유체 저장소는 PPS 중합체 조성물을 포함한다. 일반적으로, 자동차 유체 저장소는 자동차 구성요소로 전달되는(그리고 선택적으로 그로부터 복귀하는) 자동차 유체를 보유하기 위한 용기이다. 일부 이러한 구현예에서, 자동차 유체 저장소는 엔진 냉각수 저장소 및 윈드실드 와이퍼 유체 저장소로 구성된 군으로부터 선택된다. 식수 또는 자동차 용품 환경에 포함될 때, PPS 중합체 조성물은 각각 배관 설비 및 자동차 유체 저장소의 예상되는 사용 동안 물 또는 자동차 유체와 접촉되고자 한다. 달리 말하면, 의도된 대로 사용될 경우, PPS 중합체 조성물은, PPS 중합체 조성물이 각각 배관 설비 및 자동차 유체 저장소에 포함될 때 물 또는 자동차 유체와 접촉한다.

[0029] 본원에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 하는 정도로 본 출원의 기재 내용과 상충될 경우, 본 출원의 기재 내용이 우선할 것이다.

[0030] 실시예

[0031] 본 실시예는 본원에 기재된 PPS 중합체 조성물의 고온 수 노화 성능을 입증한다.

[0032] 수 노화 성능을 입증하기 위하여, 몇 개의 샘플 조성물을 제조하였다. 각각의 조성물은 70 g/10분("저 MFR PPS") 또는 1500 g/10분("고 MFR PPS")의 용융유량을 갖는 PPS 중합체를 함유하였다. 일부 조성물은 유리 섬유("GF"), 즉 존스 만빌(Johns Manville)로부터 써모플로우(ThermoFlow)® 770으로서 수득된 E-유리 섬유("E-GF 1"); 니폰 일렉트릭 글래스 아메리카(Nippon Electric Glass America)로부터 ECS 03 T779DE로서 수득된 E-유리 섬유("E-GF2") 또는 E-CR 유리 섬유(쓰리비-더 피브레글래스 컴퍼니(3B-The Fibreglass Company)로부터의 3B DS 8800-11P)를 포함하였다.

[0033] 유리 섬유 중 붕소 농도는 ICP-AES를 사용하여 측정되었다. ICP-AES 분석을 위하여, 깨끗한 건조 플라스틱 용기를 분석용 저울 상에 놓고, 저울을 영에 맞추었다. 샘플의 1/2 내지 3 g을 칭량하고, 중량을 0.0001 g까지 기록하였다. 이어서, 샘플을 플루오르화수소산에 용해시켰다. 용액을 수산화붕소로 중화시킨 후, ICP-AES에서 시험을 시작하였다.

[0034] 유도 결합 플라즈마 발광 분광기 퍼킨-엘머 옵티마(Perkin-Elmer Optima) 8300 듀얼 뷰를 사용하여 ICP-AES 분석을 수행하였다. 분광계는 0.0 내지 10.0 mg/L의 피분석물 농도를 갖는 일련의 NIST 추적가능한 다중-원소 혼합 표준물을 사용하여 보정되었다. 48개의 피분석물 각각에 대해 0.9999보다 우수한 상관 계수를 갖는 선형 보정 곡선을 전체 농도 범위에서 수득하였다. 기기 안정성을 보장하기 위하여 10개의 샘플마다 전 후에 표준물을 수행하였다. 결과는 평균 3번 반복하여 보고되었다. 샘플 중 불순물 원소의 농도를 다음의 식으로 계산하였다:

[0035] A = (B * C) / (D)

[0036] 상기 식에서,

[0037] A = 샘플 중 원소의 농도(mg/kg)

[0038] B = ICP-AES에 의해 분석된 용액 중 원소(mg/L)

[0039] C = ICP-AES에 의해 분석된 용액의 부피(mL)

[0040] D = 절차에 사용된 샘플 중량(g).

[0041] E-GF1, E-GF2 및 E-CR 유리 섬유는 각각 1.31 중량%, 1.53 중량%, 및 0.019 중량% 미만의 붕소의 붕소 농도를 가졌다.

[0042] 일부 조성물은 고 밀도 폴리에틸렌 윤활제 또는 염료의 블렌드를 함유하는 컬러 패키지를 포함하였다. 각각의 샘플 조성물에 대한 파라미터는 표 1에 열거되어 있다.

표 1

[0043]

성분	E1	E2	E3	CE1	CE2	CE3	CE4
저 MFR PPS	29.08	57.08		29.08	55.08	29.08	100
고 MFR PPS	28		57.08	28	2	28	
윤활제	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
컬러 패키지	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	
E-CR GF	41	41	41				
E-GF 1				41	41		
E-GF 2						41	

[0044] 수 노화 성능을 시험하기 위하여, 149℃의 몰드 온도를 사용하여, ISO 527-2에 따라 샘플 조성물로부터 ISO 인장 바를 형성하였다. 인장 바를 밀봉된 용기에 넣고, 탈염수로 충전시키고, 오븐에서 135℃까지 가열하였다. 인장 바를 소정의 노화 시간(250시간 또는 500시간 또는 1000시간) 동안 135℃에서 유지시켰다. 노화 후, 인장 바를 용기로부터 제거하고, 닦고, 건조시켰다. 인장 강도("TS") 및 파단 신율을 ISO 527-2에 따라 측정하였다. 수 노화 파라미터 및 기계적 시험의 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서, "초기"는 수 노화가 없음을 의미한다(기계적 특성은 ISO 인장 바 성형 후 시험되었다). 표 2에서, ΔE 및 ΔTS는 인장 신율 및 인장 강도 각각의 상응하는 초기 값에 대한 상대 변화율이다.

표 2

[0045]

원료	E1	E2	E3	CE1	CE2	CE3	CE4
초기							
신율(%)	1.7	1.8	1.2	1.5	2	1.7	4
TS(MPa)	201	186	165	170	180	200	80
250시간							
신율(%)	1.3	1.2	0.86	0.96	1.1	0.91	
ΔE(%)	23.5	33.3	28.3	36.0	45.0	46.5	
TS(MPa)	165	151	128	119	111	119	
ΔTS(%)	17.9	18.8	22.4	30.0	38.3	40.5	
500시간							
신율(%)	1.4	1.2	0.9	0.95	1.1	0.9	
ΔE(%)	17.6	33.3	25.0	36.7	45.0	47.1	
TS(MPa)	156	145	127	115	107	116	
ΔTS(%)	22.4	22.0	23.0	32.4	40.6	42.0	
1000시간							
신율(%)	1.4	1.2	0.89	0.92	1	0.9	
ΔE(%)	17.6	33.3	25.8	38.7	50.0	47.1	
TS(MPa)	148	137	120	112	104	115	
ΔTS(%)	26.4	26.3	27.3	34.1	42.2	42.5	

[0046] 시험된 샘플에 대하여, E-CR 유리 섬유를 갖는 샘플은 놀랍게도 E 유리 섬유를 갖는 샘플에 비해 개선된 수 노화 성능을 가졌다. 인장 강도의 보유율에 대하여, 샘플 CE2(E 유리 섬유)는 각각 250시간, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후 38.3%, 40.6% 및 42.2%의 인장 강도의 상대 변화율을 가졌다. 반면, 샘플 E2(E-CR 유리)는 각각 250시간, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후 18.8%, 22.0% 및 26.3%의 인장 강도의 상대 변화율을 가졌다. 즉, E-CR 유리(E2)를 갖는 샘플은 샘플 CE2에 비하여, 각각 250시간, 500시간 및 1000시간 후 인장 강도의 보유율에 있어서 19.5%, 18.6% 및 15.9%의 차이(개선)를 나타내었다. 추가로, 샘플 E2는 또한 초기에 및 따라서 또한 수 노화 후 샘플 CE2에 비해 증가된 인장 강도를 가졌다. 유사한 결과가 샘플 CE1과 비교하여 샘플 E1에 대해 보여졌다.

[0047] 인장 신율의 보유율에 대하여, 상기 인장 강도에 대하여 기재된 바와 같이 유사한 결과가 수득되었을 뿐만 아니라, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후 E-CR 유리 섬유를 포함하는 샘플은 동일하거나 개선된 인장 신율의 보유율을 가졌다. 예를 들어, 샘플 E2(E-CR 유리 섬유)는 샘플 CE2(E 유리 섬유)에 비해 250시간 및 500시간의 수

노화 둘 다 후 인장 신율의 보유율이 11.7% 개선되었고, 1000시간의 수 노화 후 16.7% 개선되었다. 유사하게, 샘플 E1(E-CR 유리 섬유)은 샘플 CE1(E 유리 섬유)에 비해 각각 250시간, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후 인장 신율의 보유율이 12.5%, 19.1% 및 21.1% 개선되었다. 또한, 샘플 E1은 샘플 CE1에 비해 더 큰 초기 인장 신율을 가졌다. 또한, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후, 샘플 E1 내지 E3(E-CR 유리 섬유)은 모두 250시간의 수 노화 후 상응하는 값에 비해 개선된(더 낮은) 또는 동일한 인장 신율의 보유율을 나타내었다. 반면, 500시간 및 1000시간의 수 노화 후, 샘플 CE1 내지 CE3(E 유리 섬유)은 모두 250시간의 수 노화 후 상응하는 값에 비해 동일한 또는 감소된 인장 신율의 보유율을 나타내었다.

[0048] 또한, 샘플은 저 MFR PPS 및 고 MFR PPS와 E-CR 유리 섬유의 조합으로 뜻밖의 상승작용을 입증하였다. 다시 표 2를 참고하면, 인장 강도에 대하여, 샘플 E2(저 MFR PPS)는 186 MPa의 초기 인장 강도를 갖고, 샘플 E3(고 MFR PPS)은 165 MPa의 초기 인장 강도를 가졌다. 그러나, 샘플 E1(저 MFR PPS 및 고 MFR PPS)의 초기 인장 강도는 201 MPa였으며, 이는 각각 샘플 E2 및 E3에 비해 초기 인장 강도가 8.06% 및 21.8% 개선되었음을 입증하였다. 추가로, 샘플 E1은 또한 샘플 E2(18.8%) 및 E3(22.4%)에 비해, 250시간의 수 노화 후 인장 강도의 상대 변화율이 상당히 감소되었다(17.9%). 인장 신율에 대하여, 유사한 결과가 수득되었다. 예를 들어, 샘플 E1은 샘플 E2(33.3%) 및 E3(28.3%)에 비해, 250시간의 수 노화 후 인장 신율의 상대 변화율이 상당히 감소되었다(23.5%). 500시간의 수 노화 후, 샘플 E1은 샘플 E2(33.3%) 및 E3(25%)에 비해, 인장 신율의 상대 변화율이 감소되었다(17.6%). 유사한 결과가 1000시간의 수 노화 후 수득되었다.

[0049] 상기 구현예는 예시적인 것이며, 제한하려는 것이 아니다. 추가의 구현예가 본 발명의 개념 내에 포함된다. 추가로, 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 기재되었지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 형태 및 세부 사항이 변경될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 상기 문헌들의 참고로 한 임의의 포함은 본원의 명시적인 개시내용과 상반되는 주제는 포함되지 않도록 제한된다.